



特許  
(1) 願  
昭和46年5月21日

(2,000円)

特許庁長官 佐々木 学

1. 発明の名称

α, β不飽和酸の製造方法

2. 発明者

住所 愛媛県新居浜市中須賀町1丁目3番53号  
氏名 皆石 達美 (ほか3名)

3. 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
名称 (209) 住友化学工業株式会社  
代表者 長谷川 周重

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
住友化学工業株式会社内  
氏名 弁理士 (5819) 深浦 雪男  
電話番号 住友化学東京支社 (直通) TEL(03)411-8881

46 034893

方式  
審査

明細書

1. 発明の名称

α, β不飽和酸の製造方法

2. 特許請求の範囲

α, β不飽和アルデヒドを、アルキル芳香族炭化水素のスルホン酸金属塩の存在下に、有機溶媒中において酸化反応を行なわせることを特徴とするα, β不飽和酸の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はα, β不飽和アルデヒドを液相酸化して相当するα, β不飽和酸を高収率で製造する方法に関する。特に本発明はアクリロレインまたはメタクリロレインをアルキル芳香族炭化水素のスルホン酸金属塩の存在下に有機溶媒中において酸化してアクリル酸またはメタクリル酸を製造する方法に関する。

アクリロレインまたはメタクリロレインのようなα, β不飽和アルデヒド類を酸化する場合には、一般にその不飽和結合が非常に活性であるために重合および炭素結合の切断等の副反応が伴い易

② 特願昭46-34893 ⑪ 特開昭48-417

⑬ 公開昭48(1973)1.6 (全5頁)

審査請求 無

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

庁内整理番号

662943  
693941

⑯ 日本分類

16 B631.1  
1382942

く、目的とするα, β不飽和カルボン酸を良好な収率で得ることが困難であった。この酸化反応は古くから多くの研究者によって試みられ多くの方法が提案されてきたが、未だ経済的な工業的方法として確立された方法は見当たらない。

これまでに発表されている主な酸化方法は(1)米国特許第2930801号明細書、特公昭32-3370号公報等に示されているように酸化銀触媒の存在下にアルカリ性で酸素酸化する方法、(2)ジャーナル オブ ザ オーガニック ケミストリー (Journal of the Organic Chemistry) 22 746 1957、米国特許第2744928号明細書、同 2744929号明細書等に示されているように二酸化セレンの存在下に過酸化水素で酸化する方法および(3)インダストリアル アンド エンジニアリング ケミストリー (Industrial and Engineering Chemistry) 42 748 1950に示されているように触媒の存在下に空気または酸素によって酸化する方法の三つの方法に分類することができる。(1)の方法は

し、 $\alpha$ 不飽和アルデヒドからそれに相当する $\alpha$ 不飽和酸をほぼ定量的に得ることができるが、この際使用される酸化鉄は触媒というよりもむしろ酸化剤であるため化学量論量の存在が必要であり、同時に常にアルカリ性にする必要があるため生成酸に相当するアルカリを消費してしまつという欠点があり、工業的酸化方法として採用するには種々の難点がある。またこの方法は極めて興味のある方法であり、 $\alpha$ 不飽和アルデヒドからほぼ定量的にそれに相当する不飽和酸を得ることができるが、高濃度過酸化水素を酸化剤として使用しているため経済的な欠点があり、工業的酸化方法として直ちに採用することは困難であると認められる。この方法は酸化剤として空気または酸素を使用する方法であり経済的な方法として大きな開心がもたれている。

アクリレインまたはメタクリレインのようなら、 $\alpha$ 不飽和アルデヒドを液相酸化して相当する $\alpha$ 不飽和酸を製造する場合には従来から

(3)

しかしながら、このように有機溶媒で稀釈する方法はその結果として酸化反応速度の低下は避けられず、また反応促進のために加えられる触媒はこの種の有機溶媒には多くは不溶性であつて所期の効果が得られ難いことが多かった。

本発明者らは、これら種々の欠点を改良する目的で、 $\alpha$ 不飽和アルデヒドより相当する $\alpha$ 不飽和酸を製造する方法について広範囲な研究を進めた結果、アルキル芳香族炭化水素のスルホン酸金属塩存下に有機溶媒中において液相酸化すれば良好な選択性にて $\alpha$ 不飽和アルデヒドから相当する $\alpha$ 不飽和酸を製造できることを見出した。

ここでいうアルキル芳香族炭化水素とはベンゼンを含み一般にアルキル芳香族炭化水素ならすべてよい。アルキル基は一つでも二つ以上でもかんら不都合なことはない。アルキル芳香族炭化水素のスルホン酸としては、特にベンゼンスルホン酸、ドートルエンスルホン酸、ラウリルベンゼンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸

触媒としてカルボン酸のマンガン塩、コバルト塩、ニッケル塩等の塩類、五酸化バナジン、酸化セレン等の金属酸化物が使用されているが、これらの触媒を用いた場合にはアクリレインの液相酸化の均合もメタクリレインの液相酸化の場合も選択性、收率ともに極めて低いことが認められている。メタクリレインの酸化において酢酸鉄を触媒として使用した場合には收率がほぼ100%であることが、例えばインダストリアル・アンド・エンジニアリング・ケミストリー 42-768 (1950) に報告されているが、この報告はジャーナル・オブ・ザ・オーガニック・ケミストリー 26-565 (1961) や特公昭40-18287 号公報に示されているように生成酸の定量法の不備による照りであることが指摘されている。

さらに $\alpha$ 不飽和アルデヒドの重合及び副生結合切断等の副反応を抑制し、收率を向上させるために、従来からベンゼンや四塩化炭素などの有機溶媒で稀釈する方法が行なわれている。

(4)

等が有効である。なかでもラウリルベンゼンスルホン酸金属塩を触媒として使用すると有機溶媒によく溶解するので酸化反応を行なう場合には特に有効である。さらに触媒製造の原料として使用するアルキルベンゼンは、よく知られているように洗剤原料として工業的に大量に製造されているので安価に入手しやすく、かつ触媒調製法も非常に簡単であるという多数の利点を有する。

本発明で用いるアルキル芳香族炭化水素のスルホン酸金属塩の金属元素としては樹脂接着工法から得ますすべての元素が使用できる。特にニッケル、コバルト、鉄、マンガン、ビスマス、銅、アルミニウム、亜鉛、錫等の金属元素が有効である。特に必要を場合はこれらの金属を混合してもなんら不都合なことは生じない。

本発明を実施するに当つて触媒量は特に制限はされないが多すぎると異常溶解効果があらわれてくるので望ましくない。

反応は有機溶媒の存在下または不存在下に行

なうことができるが、有機溶媒を使用する方が、反応温度の調節がより容易であり、山、日不透和アルデヒドの重合抑制にもかなり有利である。有機溶媒としては炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル類、有機酸類、アルコール類などいずれも使用できるが、特にこれまで液相酸化反応の有機溶媒として一般に使用されている脂肪酸よりも、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトンのようなケトン類の方がアクリル酸またはメタクリル酸の選択性率、アクリル酸またはメタクリル酸の選択性率がともに高くなるという結果を示した。さらにベンゼンのような芳香族炭化水素類ならびに第3級ブタノールのようなアルコール類はさわめて高いメタクリル酸の選択性率を示した。

反応温度は0～70°Cの範囲で行なうが、好ましくは17～50°Cの範囲が得られた結果を与える。

また本発明液相酸化反応に使用する酸化剤としては酸素もしくは酸素を含むガス例えば空気、

(7)

/表に示す結果を得た。

第1表

使用触媒	アクリル酸選択性率(%)
ラウリルベンゼンスルホン酸ニッケル	99
コバルト	96
鉄	96
マンガン	96
ビスマス	96
銅	95
アルミニウム	96
亜鉛	98
銅	96

## 実施例2

触媒として第2表に示すそれぞれの触媒を1/2を用いた以外は実施例1と全く同様にして第2表に示す結果を得た。

(9)

または反応性酸素を含むもの例えば過酸化水素等のいずれを用いてもよい。酸素を用いる場合は常圧でも反応は充分進行するが、空気を用いる場合は常圧では反応速度が遅くなる。加圧下での反応の場合は一般に酸素圧は200kPa以下が適当である。

つきに実施例により本発明の詳細を説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお実施例中の%はすべて重量%を示す。

## 実施例1

200mlガラス製反応容器にメチルエチルケトンを溶媒として80g探りこれに第1表に示す各種のラウリルベンゼンスルホン酸金属塩を金属元素濃度として0.5%含むベンゼン溶液100mlを触媒として混じ、浴温を40°Cに保ち、アクリル酸20gを加え、攪拌しながら、これに酸素を60L/hrの割合で通じ3時間反応を行なった。反応生成物をガスクロマトグラフ法にて定量分析したところ第

(8)

第2表

使用触媒	アクリル酸選択性率(%)
ラウリルベンゼンスルホン酸コバルト	93
ベンゼンスルホン酸コバルト	90
ナフタリンスルホン酸コバルト	96

## 実施例3

溶媒として第3表に示す各種の溶媒を使用したことおよび触媒としてラウリルベンゼンスルホン酸コバルトをコバルト濃度として1%含むシクロヘキサン溶液0.5mlを使用した以外は実施例1と全く同様にして第3表に示す結果を得た。

第3表

使用溶媒	アクリル酸選択性率(%)	アクリル酸選択性率(%)
ブロピオン酸	54	96
脂 脂	52	96
カブロン酸	10	97
シクロヘキサン	5	70
第3級ブタノール	14	60
メチルエチルケトン	60	96
メチルイソブチルケトン	42	99
アセト ン	55	99
テトラヒドロフラン	25	60
ベニゼン	17	85
クロロホルム	21	70

## 実施例4

100mlのステンレス製オートクレープの中に第4表に示す各種の溶媒を40g採り、これにラウリルベンゼンスルホン酸コバルトをコバルト濃度として1%含むシクロヘキサン溶液0.5mlを浴媒として混じ、さらにアクロレイン10gを加え、ポンベより酸素を圧力1.5kg/cm<sup>2</sup>に保持しながら浴温50°Cにて導入して3時間摺拌しながら反応を行なった。反応生成物をガスクロマトグラフ法にて定量分析したところ第4表に示す結果を得た。

第 4 表

使用 溶媒	アクロレイン転化率 (%)	アクリル酸選択率 (%)
メチルエチルケトン	67	80
アセトン	80	75
ヨーヘプタン※	20	84

※ 箱内にハイドロキノンを少量加えた。

(11)

## 実施例5

200mlのガラス製反応容器にメチルエチルケトンを浴媒として80g採り、これにラウリルベンゼンスルホン酸コバルトをコバルト濃度として1%含むシクロヘキサン溶液0.5mlを浴媒として混じ、さらにメタクロレイン20gを加え、浴温を第6表に示す各反応温度に保ち摺拌しながら反応容器の中に酸素を68/hrの割合で通じて3時間反応を行なった。反応生成物をガスクロマトグラフ法にて定量分析したところ第5表に示す結果を得た。

第 6 表

反応 温 度 (°C)	メタクロレイン転化率 (%)	メタクリル酸選択率 (%)
20	44	83
30	71	69
40	68	58
50	69	40

第 5 表

使用 溶媒	メタクロレイン転化率(%)	メタクリル酸選択率(%)
メチルエチルケトン	71	69
アセトン	61	66
メチルイソブチルケトン	65	64
ヨーヘプタン	10	58
シクロヘキサン	17	54
エチルベンゼン	68	47
プロピオノ酸	29	45
酪酸	38	47
ニトロベンゼン	44	70
クロロホルム	22	74
第3級ブタノール	51	78
ベンゼン	48	80
アセトニトリル	50	60

(12)

## 実施例6

200mlのガラス製反応容器にメチルエチルケトンを浴媒として80g採り、これにラウリルベンゼンスルホン酸コバルトをコバルト濃度として1%含むシクロヘキサン溶液0.5mlを浴媒として混じ、さらにメタクロレイン20gを加え、浴温を第6表に示す各反応温度に保ち摺拌しながら反応容器の中に酸素を68/hrの割合で通じて3時間反応を行なった。反応生成物をガスクロマトグラフ法にて定量分析したところ第7表に示す結果を得た。

第 7 表

使用 溶媒	メタクロレイン転化率 (%)	メタクリル酸選択率 (%)
ベンゼン	13	92
第3級ブタノール	18	90

5. 添付書類の目録

特開 昭48-417 (5)

(1) 明細書 1通 14頁  
(2) 委任状 1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住 所 愛媛県新居浜市北新町3番232号  
氏 名 芳賀 義志  
住 所 愛媛県新居浜市星越町20番1号  
氏 名 木下 勝一  
住 所 愛媛県新居浜市西浜町18番32号  
氏 名 新野 忠

昭 48 5.16 発行

特許法第17条の2による公報の訂正

昭和46年特許願第441190号の明細書(特開

昭 46-417号 昭 46. 1. 6.

発行の公開特許公報 46-422号掲載)は公

開後の補正に基づいてその公報を下記のとおり訂正する。

手 続 補 正 書 ( き し )

昭和 48 年 / 月 20 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 事件の表示

昭和 46 年 特許願第 34893 号

6429 46 16 B6W1/1

2. 発明の名称

6909 41 1W(9) G42

α, β不飽和酸の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (209) 住友化学工業株式会社



4. 代 理 人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏 名 弁理士 (5819) 藤浦 雪男

TEL 222-7893

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

第111頁第6行の「溶媒」を「触媒」と訂正

する。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**